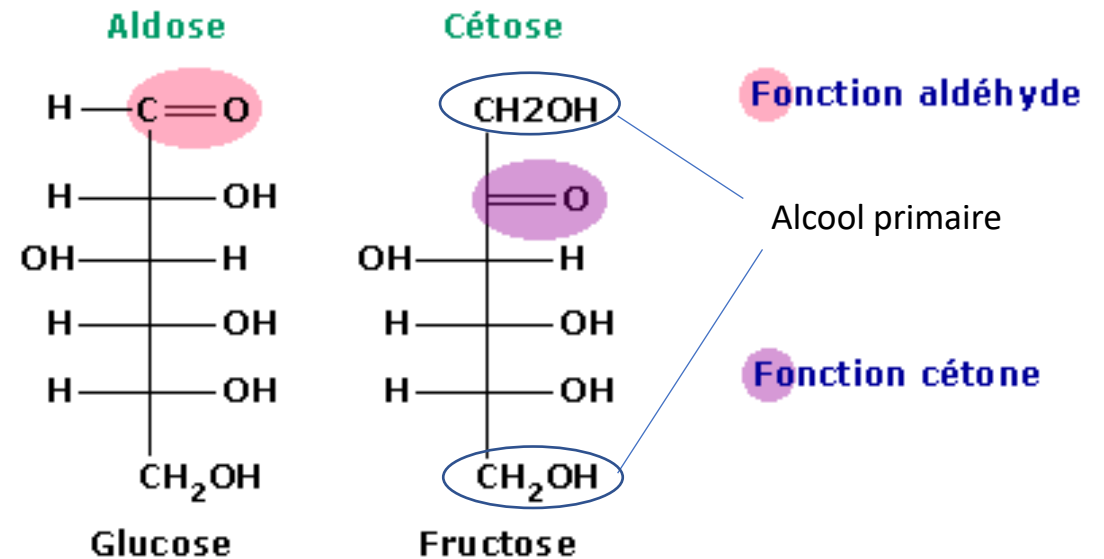
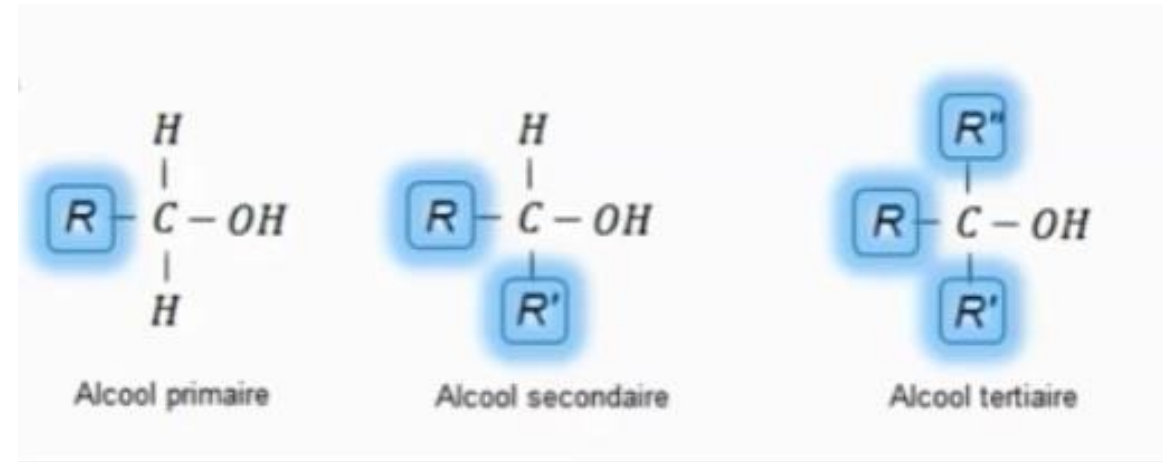


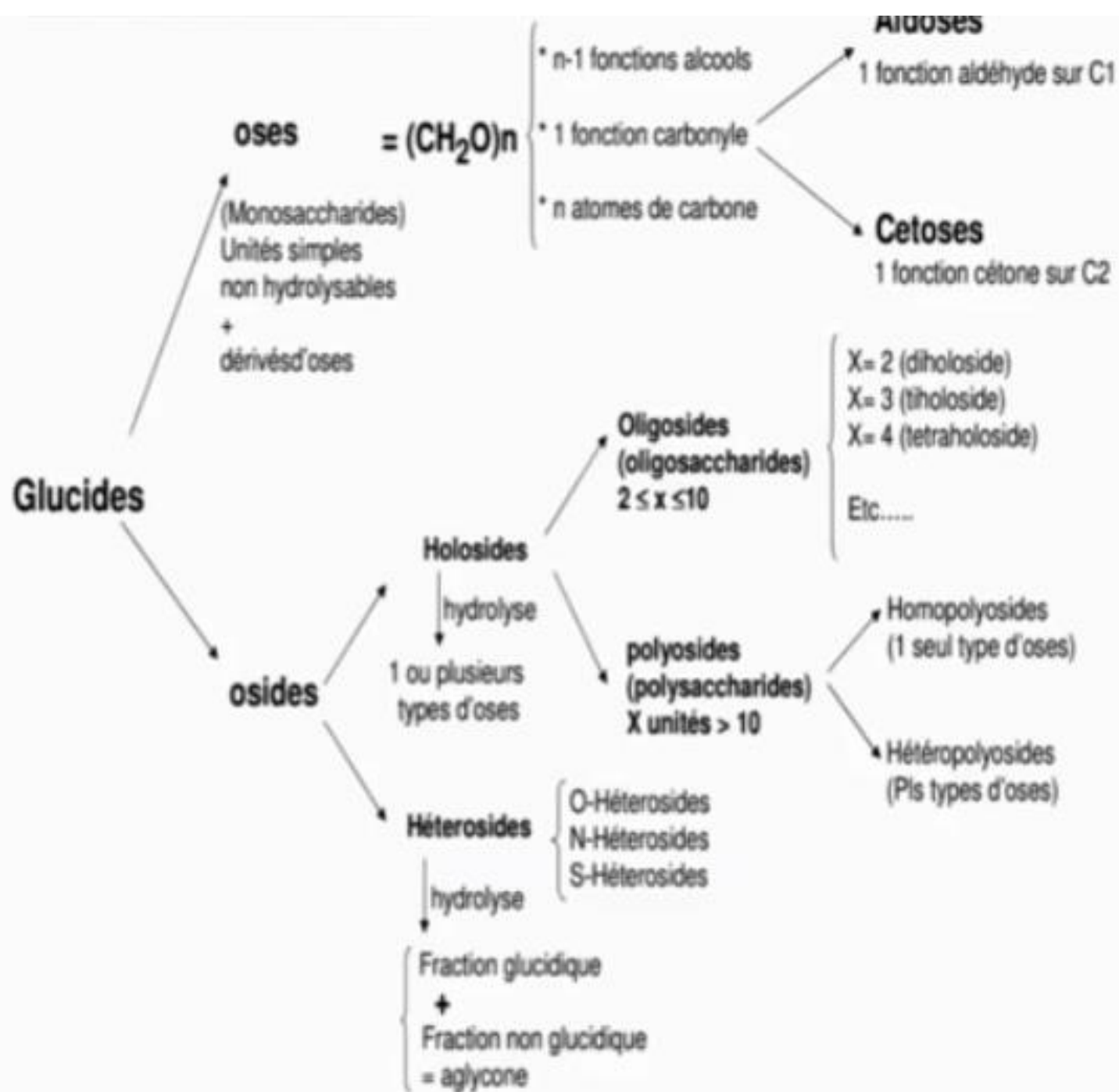
Chap 5. Les glucides

1. Définition

- Ce sont des molécules organiques dont leur formule générale est : $(\text{CH}_2\text{O})_n$ et $n \geq 3$, si $n = 6$ on aura $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- Les carbones sont porteurs de :
 - Fonctions alcools (alcools primaire, alcools secondaires)
 - Une fonction aldéhyde ou cétonique (Fonction carbonyle)



Aldoses et Cétoses représentés en Fischer



2. Importance biologique

a. Rôle énergétique

- De **40 à 50 % des calories** apportées par l'alimentation humaine sont des glucides.
- Ils ont un rôle **de réserve énergétique** dans le foie et les muscles (glycogène), et chez les végétaux (amidon).

b. Rôle structural. Les glucides interviennent comme :

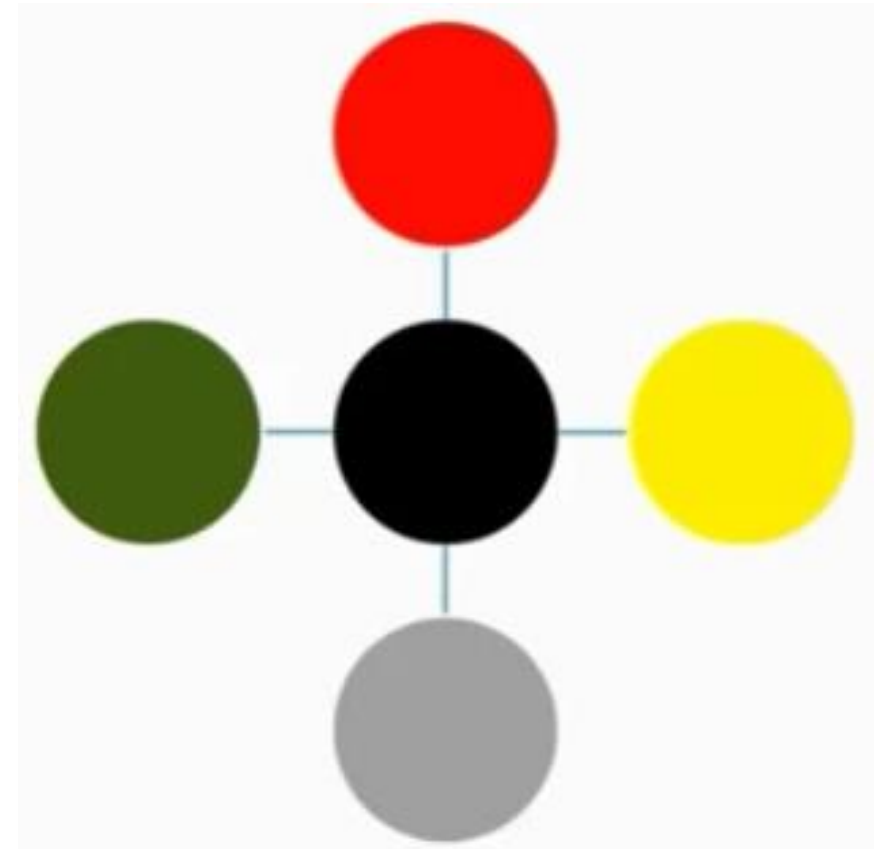
- Éléments de **soutien** (cellulose), de **protection** et de **reconnaissance** dans la cellule.
- **Constituants de molécules fondamentales** : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...

3. Structure des principaux oses

3.1. Structure linéaire

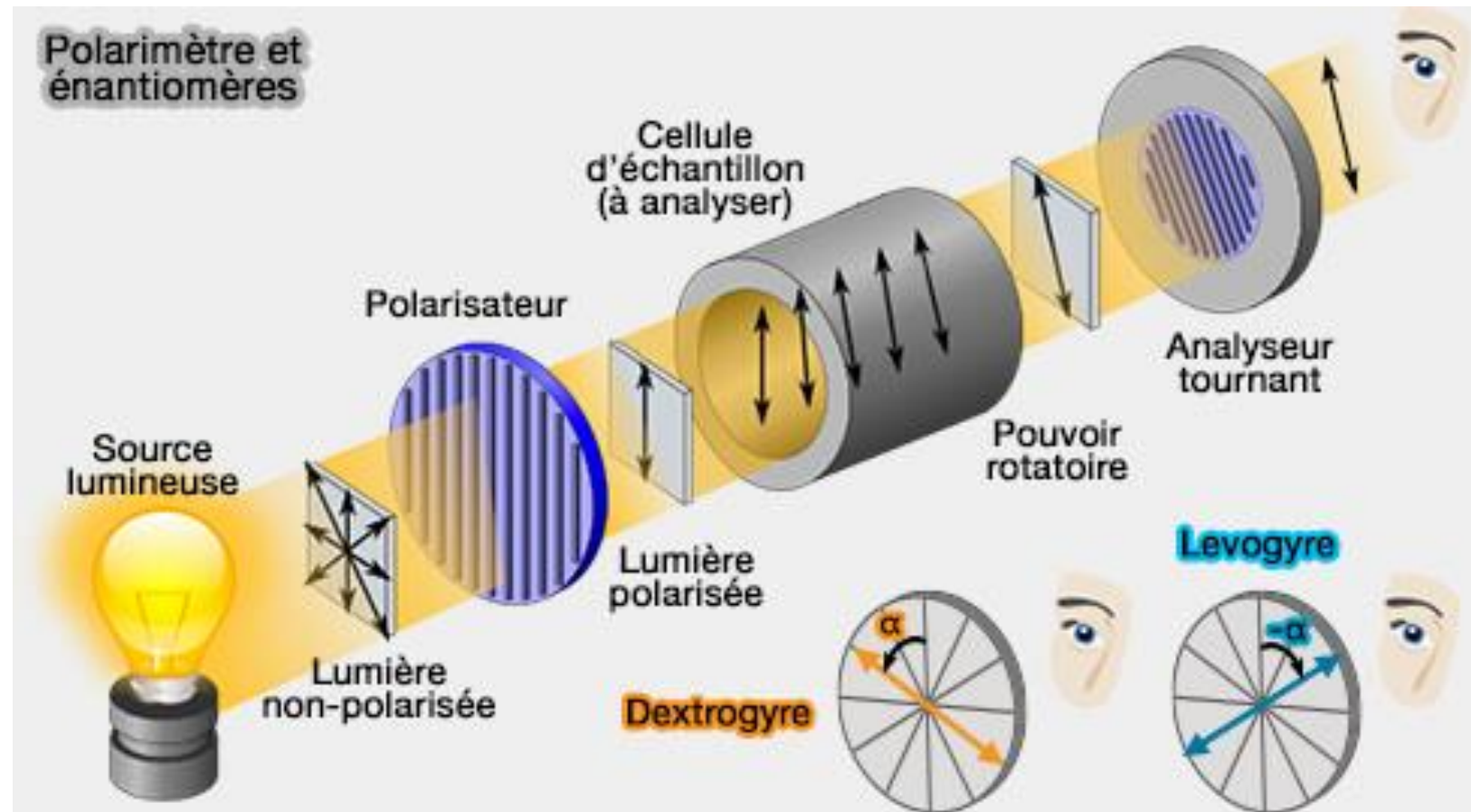
➤ Chiralité et pouvoir rotatoire

- Notion de carbone asymétrique: qui est porteur de 4 radicaux différents
- Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire

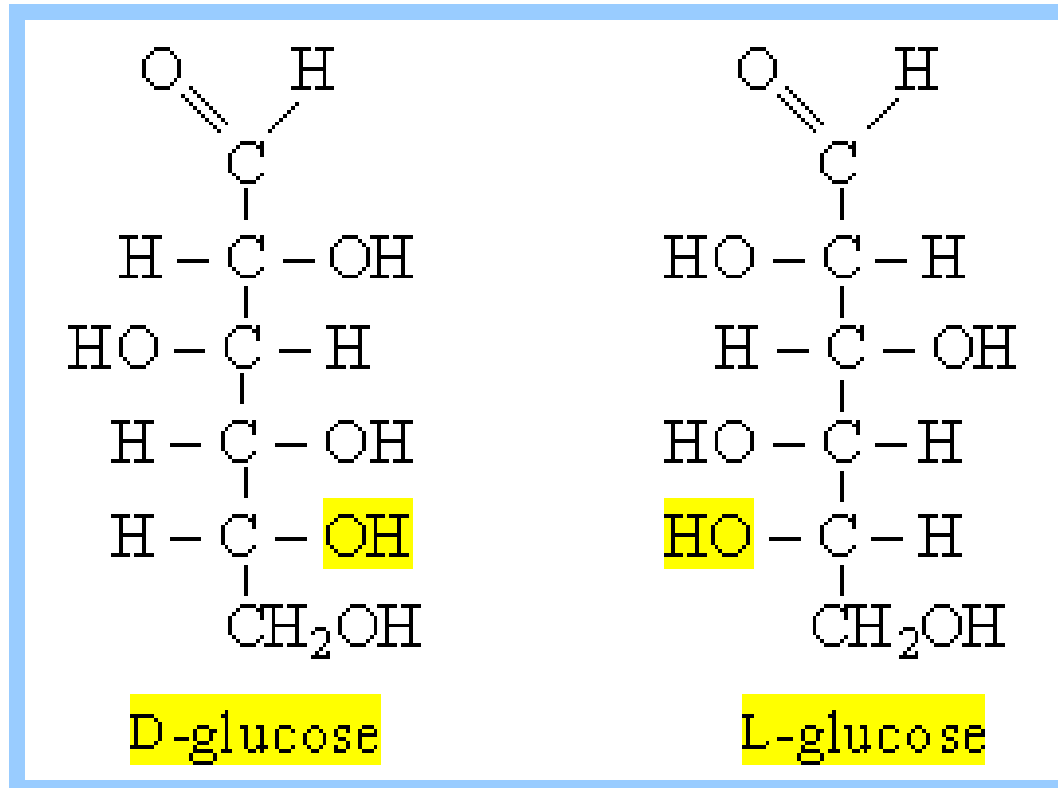


- Traversée par un faisceau de lumière polarisée, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l.c}$$

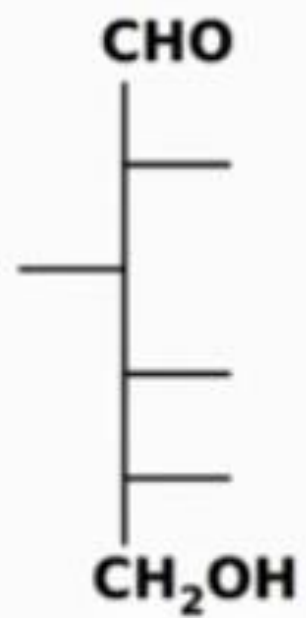


Série D et série L :





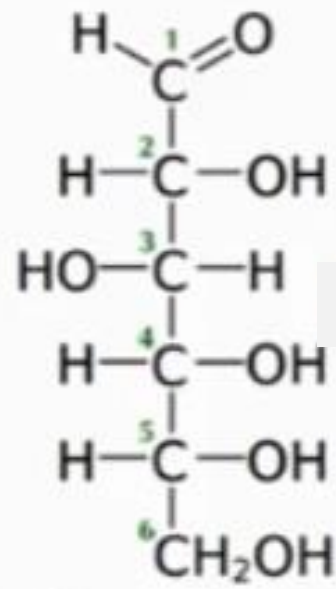
D(+)-mannose



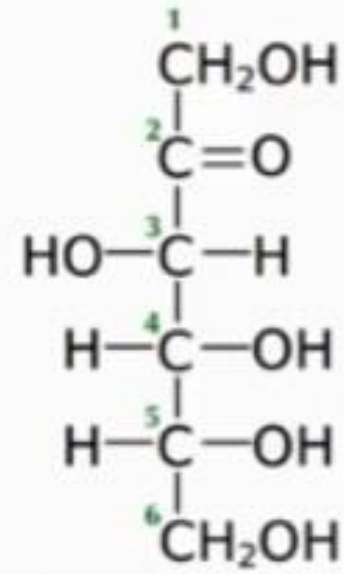
D(+)-glucose



D(+)-galactose



D-glucose (aldose)

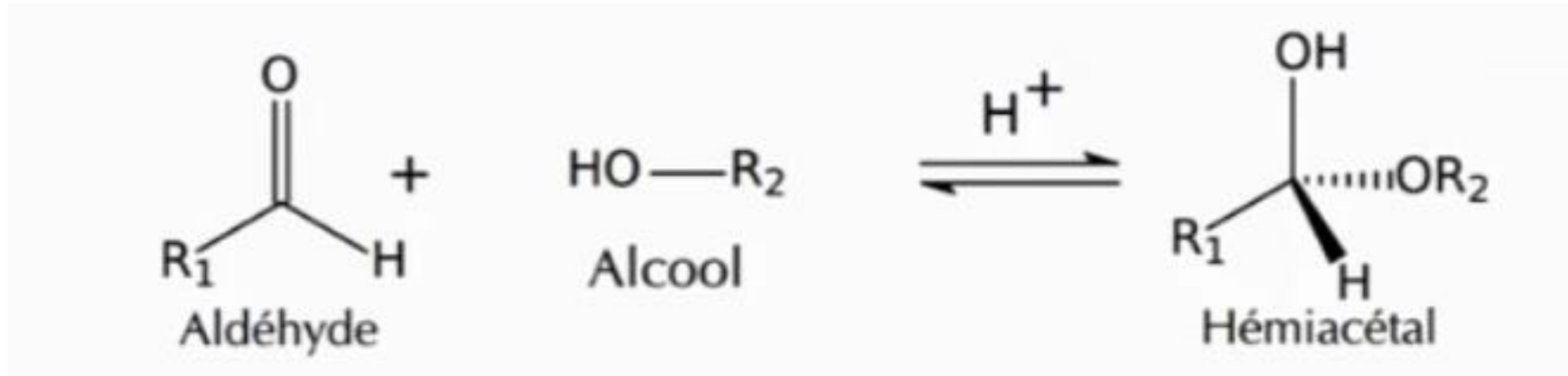


D-fructose (cétose)

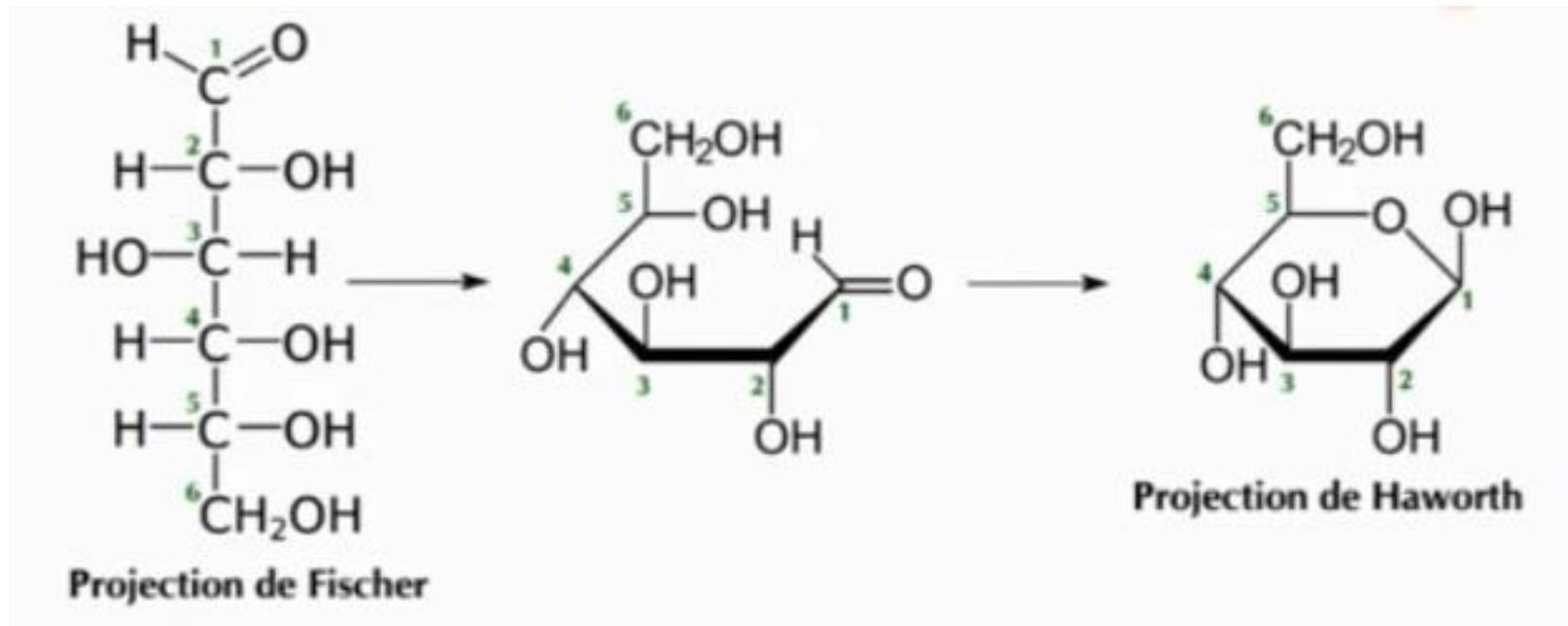
Configurations selon Fischer du D-glucose et du D-fructose.

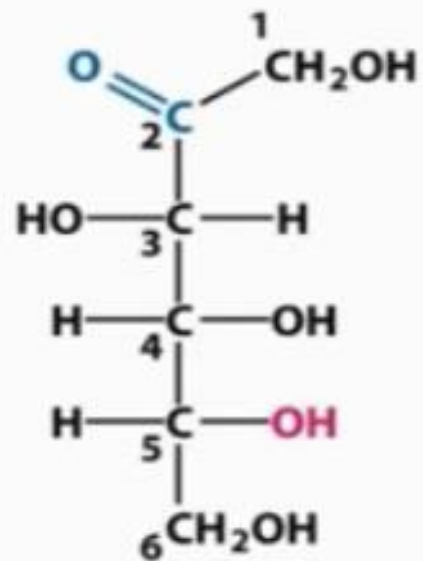
3.2. Structure cyclique

- La formation d'un héli acétal est la condensation d'un aldéhyde ou d'un cétone avec un alcool.



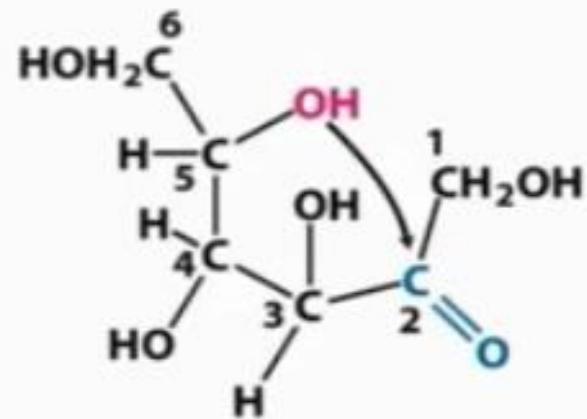
- La **cyclisation** est la formation d'un **pont oxygéné** réalisé par la formation d'un héli acétal.



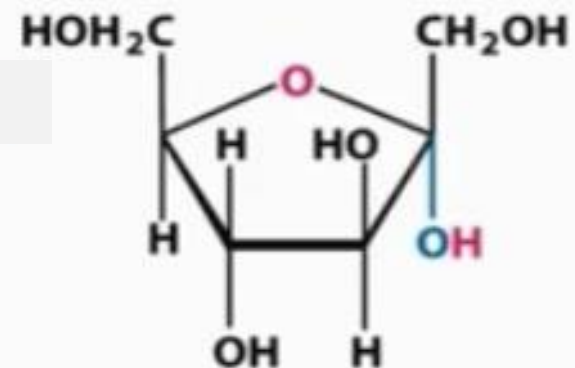


D-Fructose
(open-chain form)

=



⇌

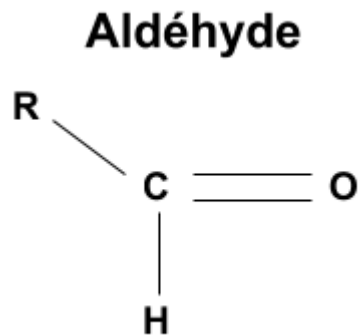


α-D-Fructofuranose
(a cyclic form of fructose)

Les glucides

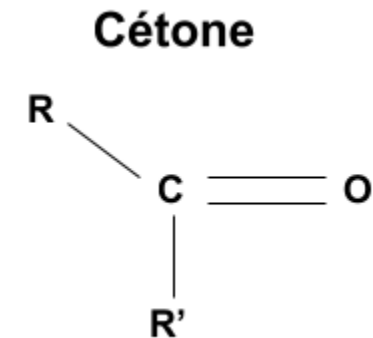
Aldoses

Les aldoses portent une **fonction aldéhyde**, portée par le carbone n1.



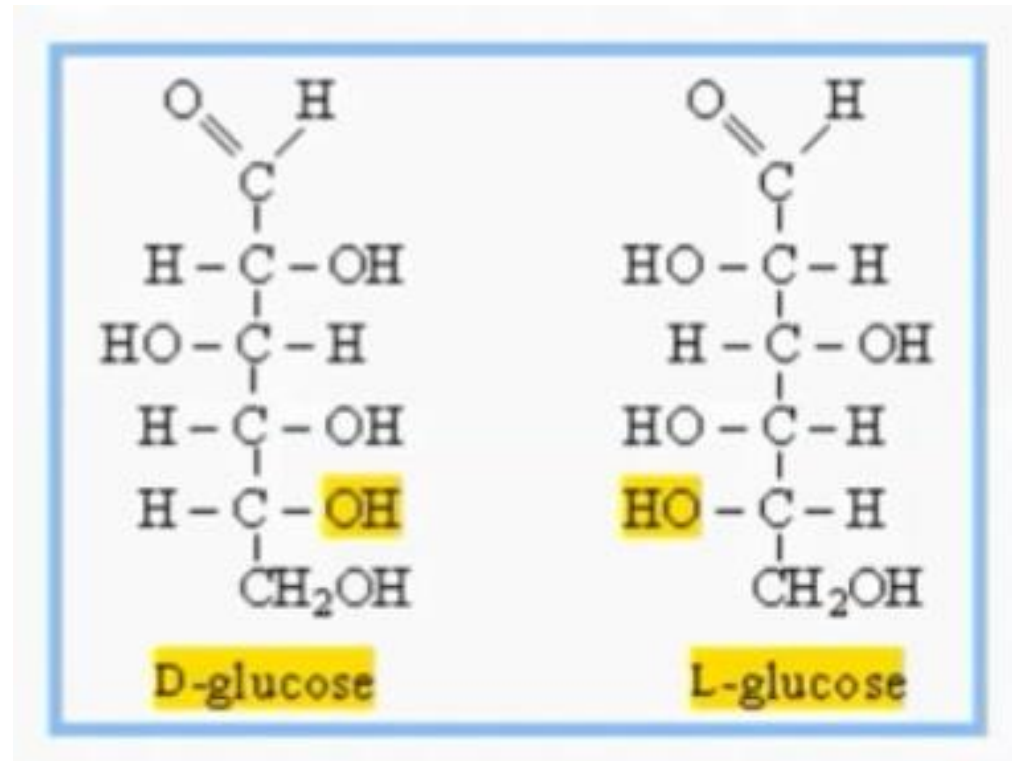
Cétose

Les cétooses portent une **fonction cétose** **C-C=O**, portée par l'atome de C n 2

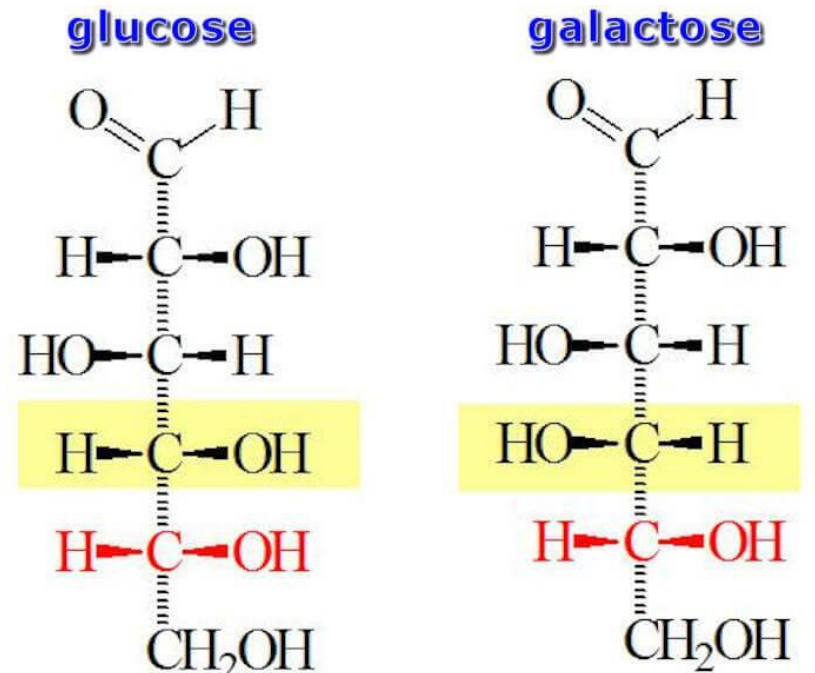


- Stéréo-isomérisie

- **Enantiomère.** Deux énantiomères sont image l'un de l'autre dans un miroir et ils ne sont superposables comme les mains droite et gauche. Ils ont les mêmes propriétés physiques et un pouvoir rotatoire opposé.

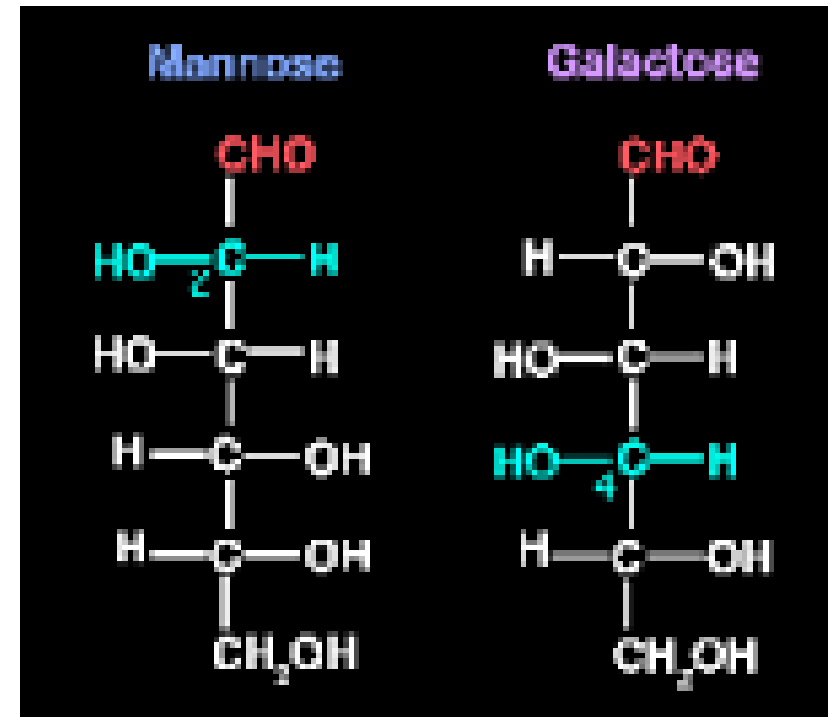


- **Epimère.** Deux épimères ne diffèrent entre eux que par la configuration absolue d'un seul carbone asymétrique.
- Le glucose et le galactose sont des épimères car ils sont différents au niveau du carbone 4

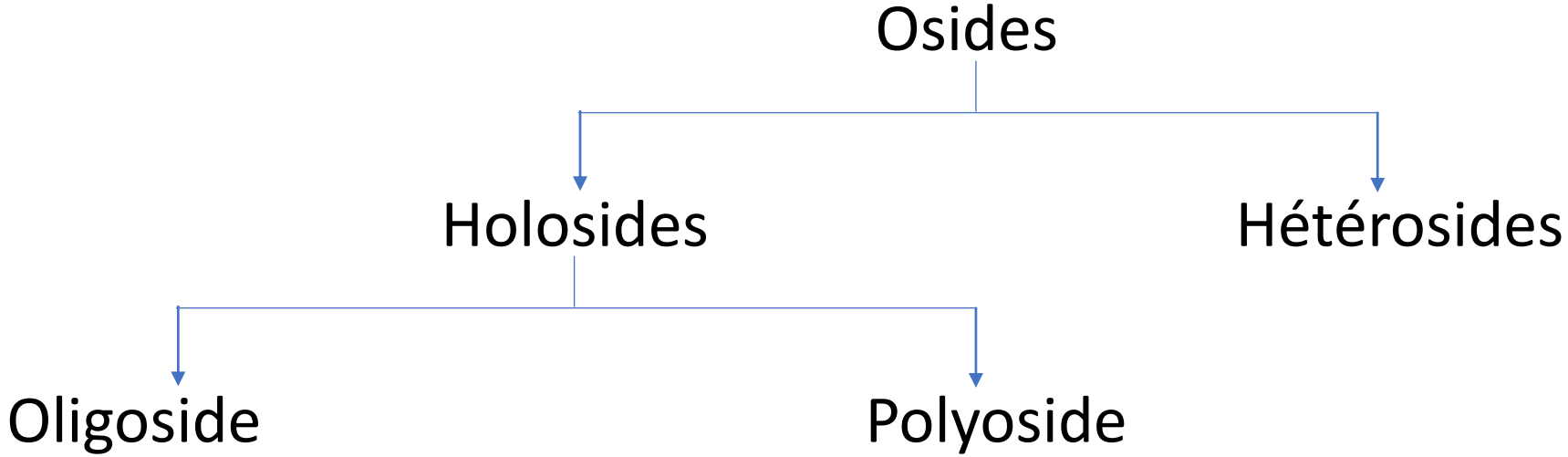


- Diastéréo-isomères

- Deux molécules possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques dont des **diastéréo-isomères**, s'ils sont ni superposables, ni images l'un de l'autre dans un miroir.
- Exemple: mannose et galactose

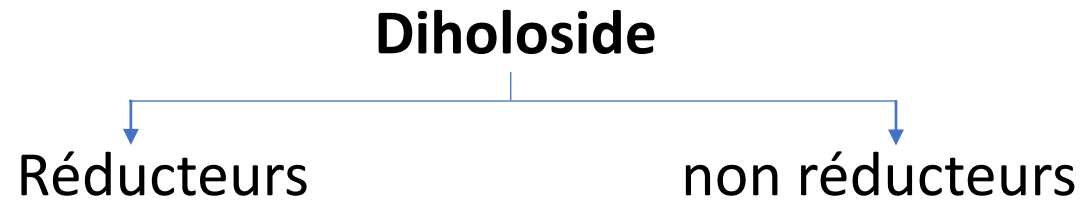


4. Structure des principaux osides



4.1. Structure des principaux oligo-

- Les **diholosides** sont des sucres composés formés par une liaison de 2 sucres simples (glucose, mannose, galactose,...)
- Exemples : Saccharose – Lactose – Maltose

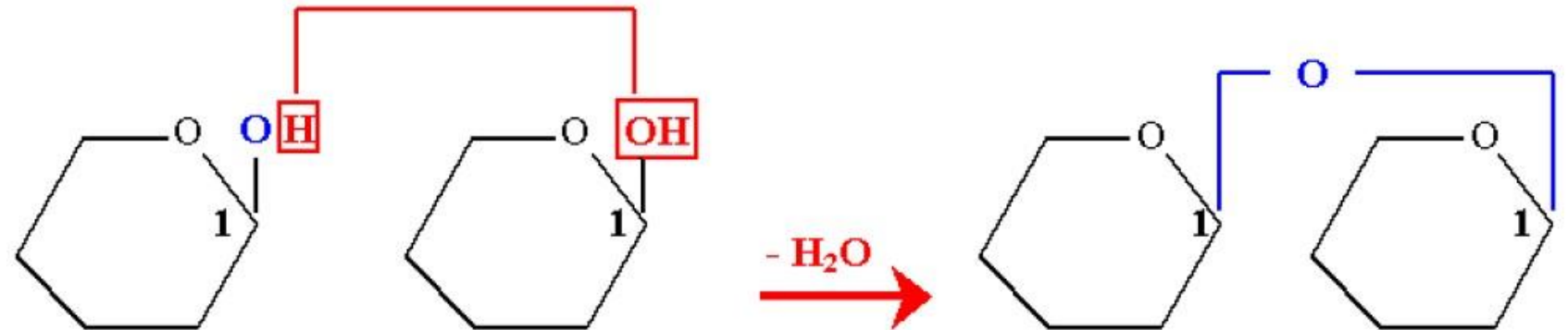


- Diholoside non réducteur

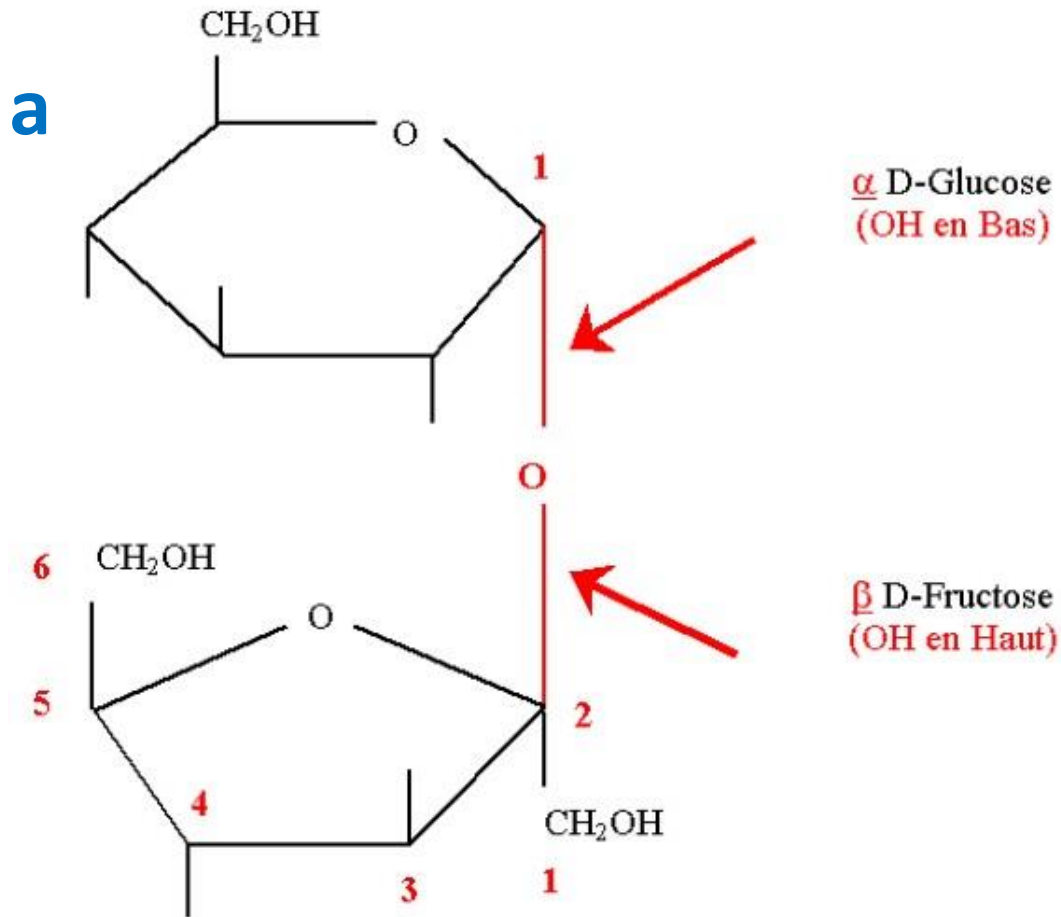
Les **diholosides non réducteurs** (liaisons osido-oside) : Il y a une condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-ose. Exemple du saccharose et Tréhalose

Rappel. Une fonction hémiacétalique se trouve chez les aldose au niveau du carbone 1.

Dans le schéma, la réaction va libérer de l'eau et formera un pont oxygéné

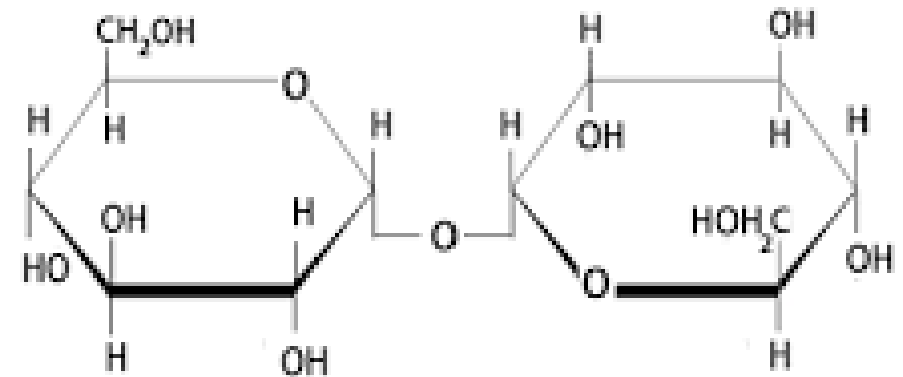


Exemples : Le saccharose (a) qui est très répandu dans les végétaux. C'est le sucre de table et le Tréhalose (b)



α D- Glucopyranosyl (1 - 2) β D- Fructofuranoside

b. Tréhalose

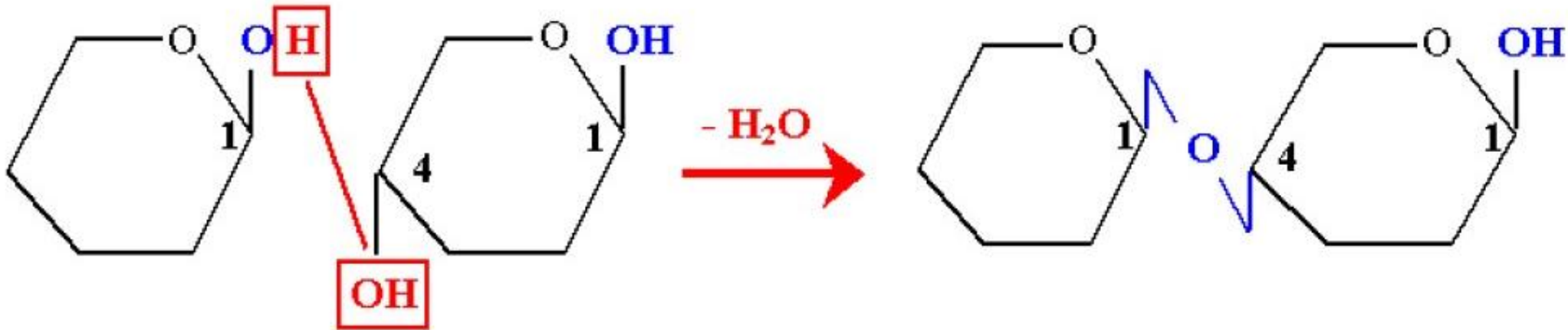


α D-Glucopyranosyl (1-1) α D-Glucopyranoside

- Diholoside réducteur

Diholoside réducteur : liaison osido-ose

Il y a condensation d'une **fonction hémiacétalique** d'un ose avec une **fonction alcoolique** d'un second ose par une liaison **osido-ose**. Il reste donc dans le diholoside un **-OH hémiacétalique libre** responsable du pouvoir réducteur de la molécule.

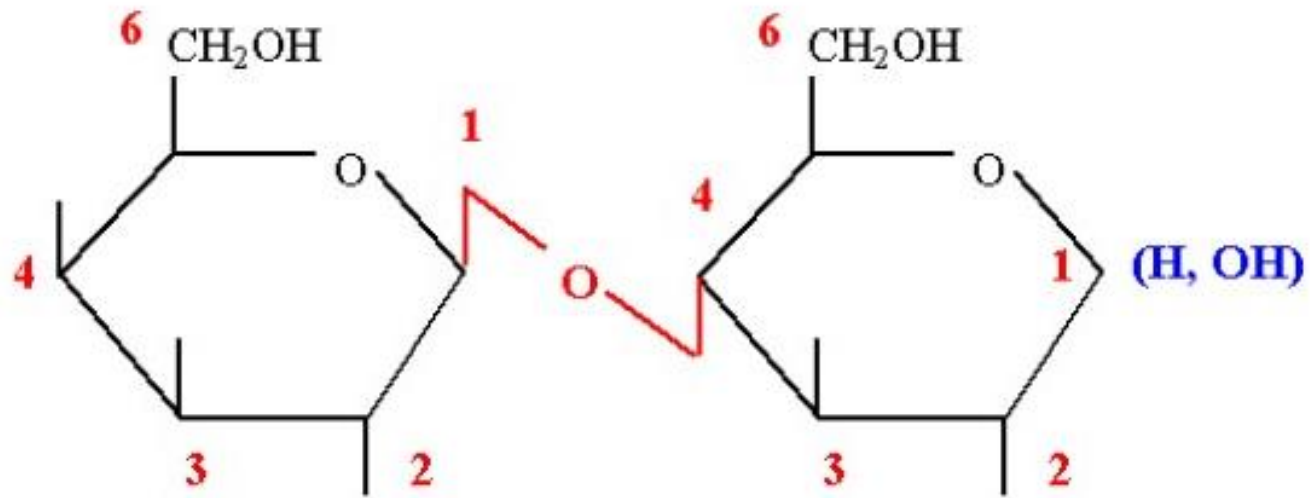


Exemple: lactose – maltose - isomaltose

Exemples

Le Lactose

- Il est présent dans le lait de tous les mammifères.
- C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Gal et d'une molécule de Glc unies par une liaison β 1-4 osidique.

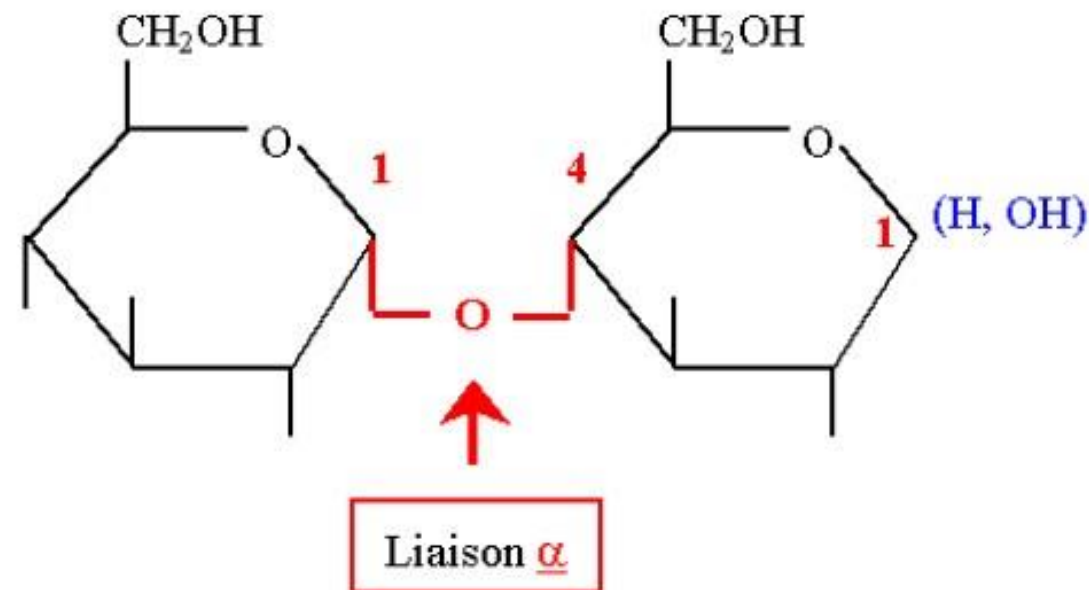


β D- Galactopyranosido, (1 - 4) D- Glucopyranose
osyl

Le Maltose

- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-4. C'est un oside réducteur.
- Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la maltase.

Maltose = , α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



4.1. Structure des principaux polyoside

- Les polyosides sont aussi des sucres composés par la liaison de plusieurs sucres simples (glucose, mannose, galactose).
- Ils sont subdivisés en :
 - a. Homopolyosides de réserves et de structure
 - b. et Hétéropolyosides.

Homopolyoside de réserve

a. L'Amidon

- C'est le polyoside végétal le plus abondant (réserve glucidique), qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal.
- Il est synthétisé dans les grains d'amyloplastés des cellules végétales.
- Son poids moléculaire est variable selon l'espèce végétale et peut atteindre plusieurs millions.
- Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en α 1-4 et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en α 1-6.

Il est formé de 2 constituants :

Amylose dans 5 à 30%

Amylopectine dans 70 à 95%

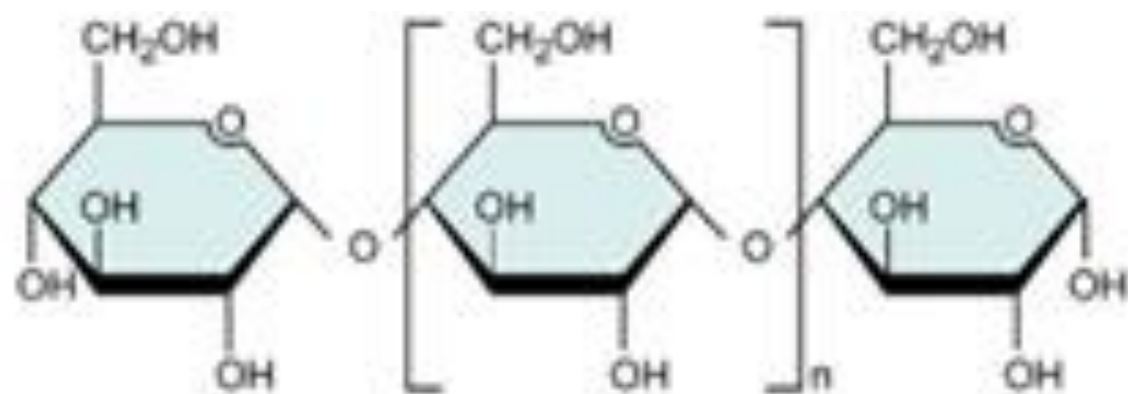
- L'amylose

- Formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons glucosidiques $\alpha(1 \longrightarrow 4)$.
- Masse moléculaire de 150 000 à 600 000.
- Forme hélicoïdale, l'hélice est formée de 6 à 7 résidus glucosyl par tour de spire.

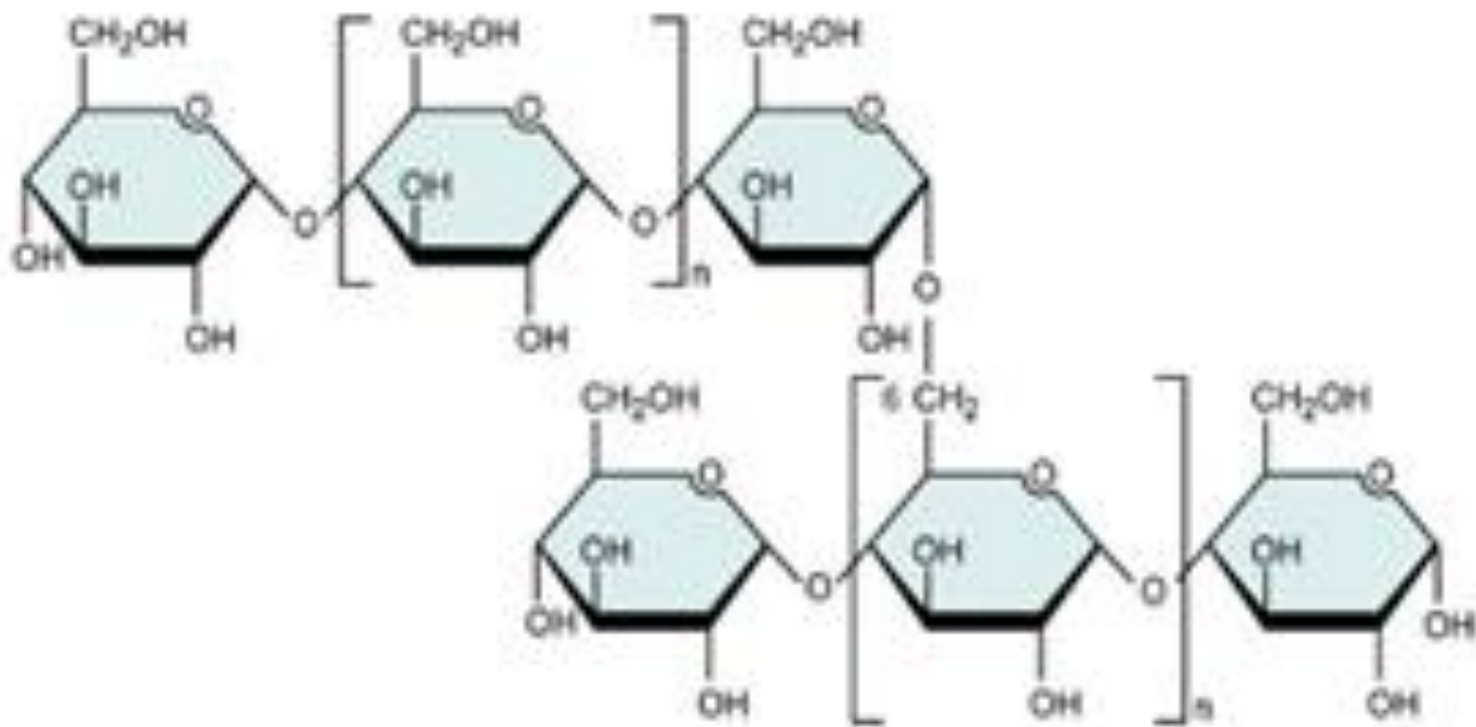
- L'amylopectine

- Présente une chaîne principale formée par des liaisons $\alpha(1 \longrightarrow 4)$, et des branchements formés par des liaisons $\alpha(1 \longrightarrow 6)$.
- Se répètent tous les 20 à 30 résidus et donne une structure arborescente.

Amylose



Amylopectin



b. Le Glycogène

- C'est la forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles
- C'est un **polyhoseide plus ramifié que l'amidon** car ses branchements sont plus nombreux (**liaisons α 1-6**) et plus rapprochés.

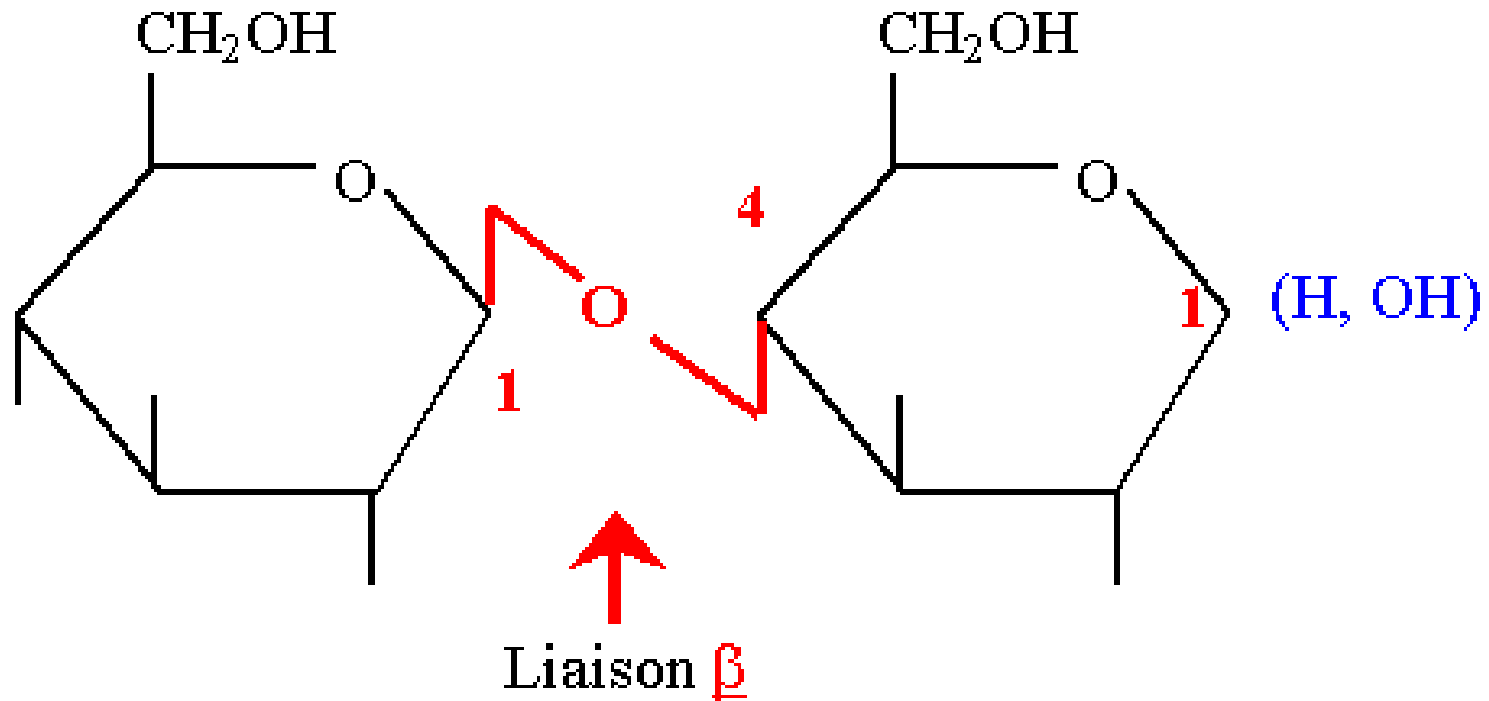
Homopolyoside de structure

c. La Cellulose

- C'est un **polyoside linéaire** qui représente 50 % du carbone végétal.
- Il est formé de l'union de 2 Glucoses unis en β 1-4 (cellobiose).

Il est hydrolysé par une β glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme.

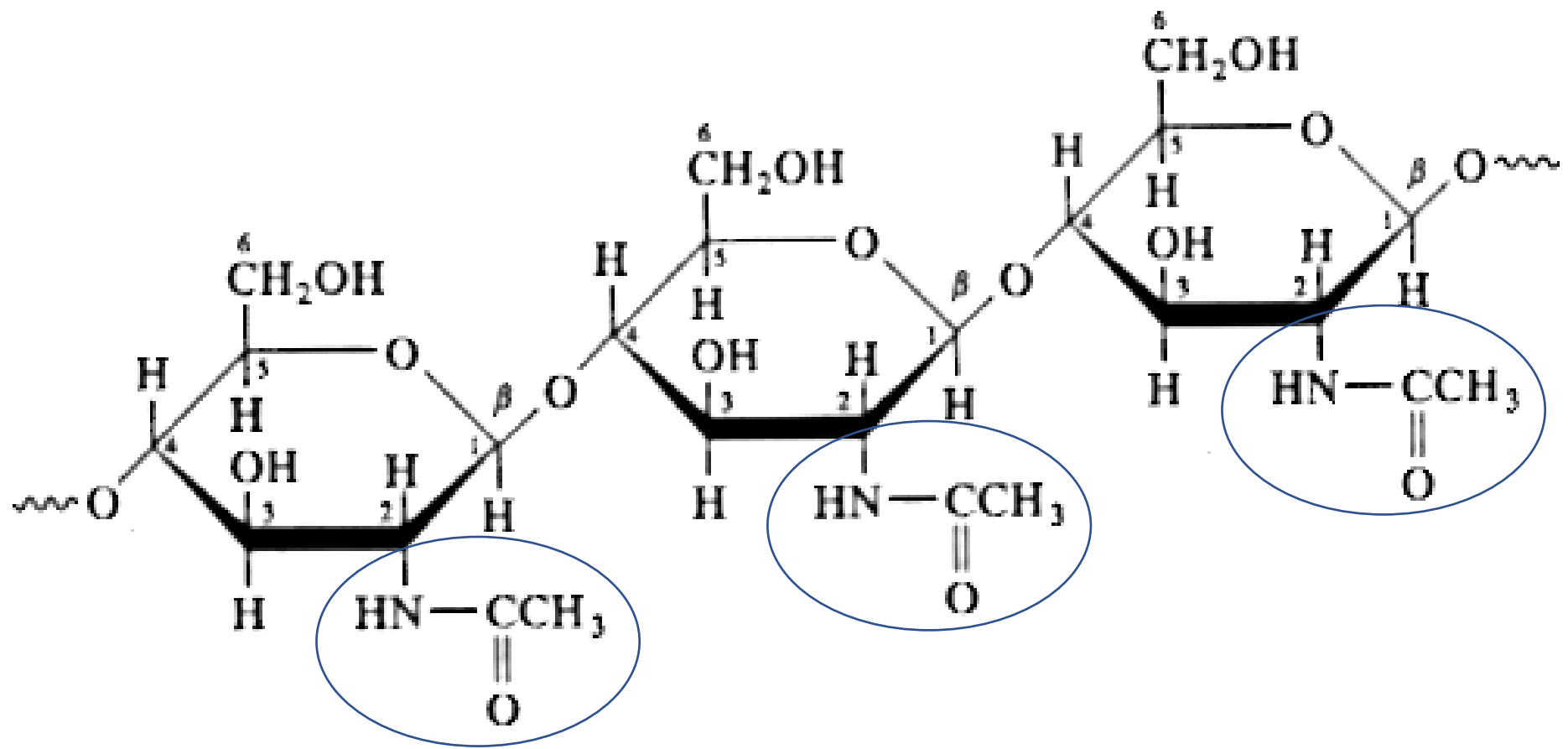
β D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



Motif de structure de la Cellulose

c. La chitine

- C'est un polymère formé par des liaisons B (1-4) mais au niveau du C2 du glucose: le groupement hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine
- Elle est retrouvée dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes,....)



5. Propriétés physico-chimiques des oses

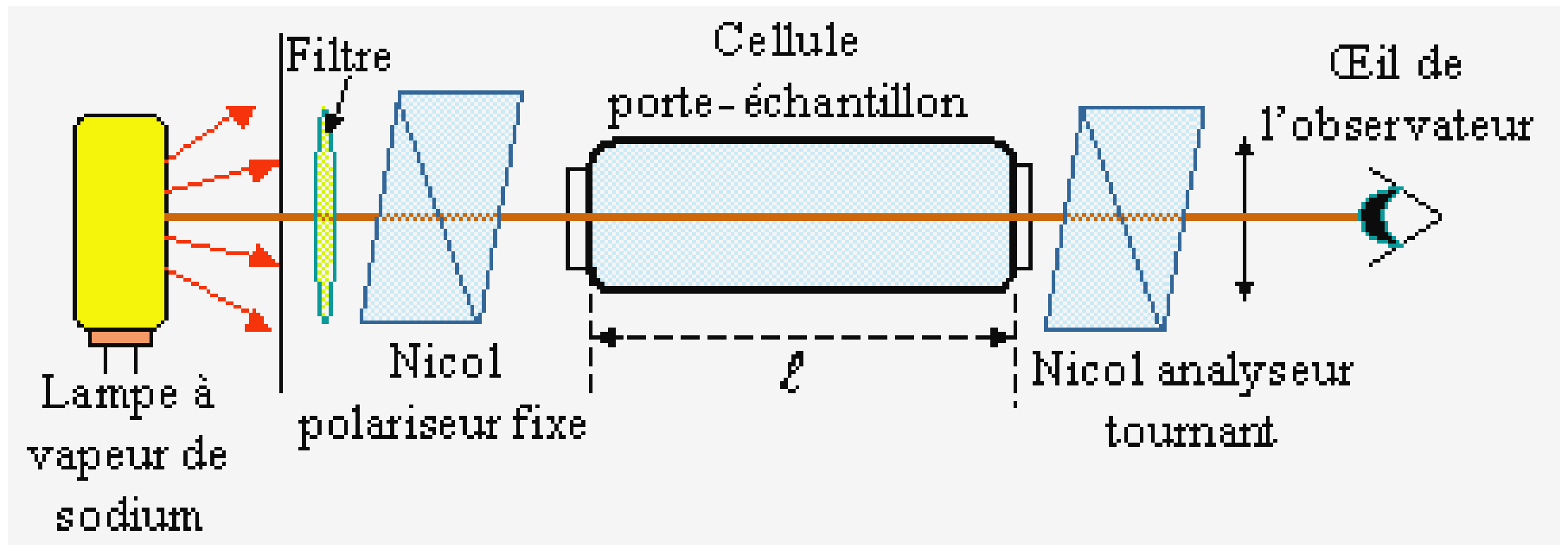
a. Les propriétés physiques des oses

- **Pouvoir sucrant.** Ce n'est pas une propriété spécifique des oses, certains AA (glycine) ont un gout sucré.
- **Solubilité.** Les oses sont solubles dans l'eau donc capable d'établir des liaisons hydrogènes. Ils sont par contre insolubles dans les solvants apolaires. **Exemple:** l'éther, mais soluble dans le méthanol
- **Pouvoir rotatoire.** Les molécules qui ont un carbone asymétrique dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Tous les oses (sauf dihydroxy-acétone) ont une activité optique.
- **Spectre d'absorption.** Les glucides absorbent peu dans le visible et l'ultraviolet. Ils possèdent par contre un spectre infrarouge caractéristique.

- Pouvoir rotatoire

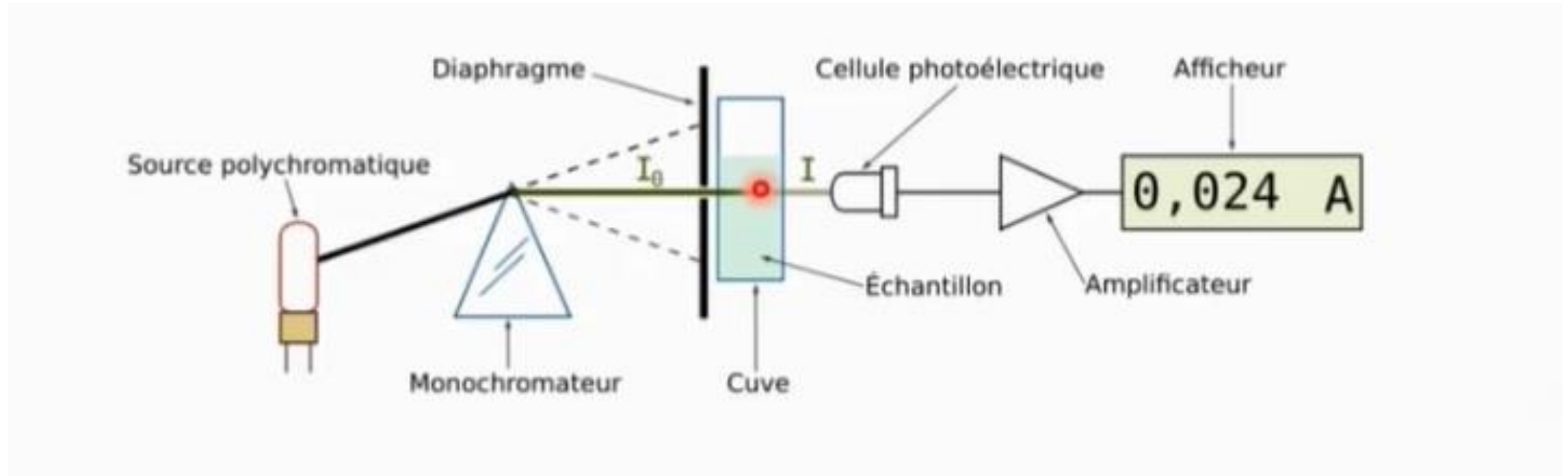
Le pouvoir rotatoire est la capacité des oses de dévier la lumière polarisée (gauche ou droite) selon la loi de Biot

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$



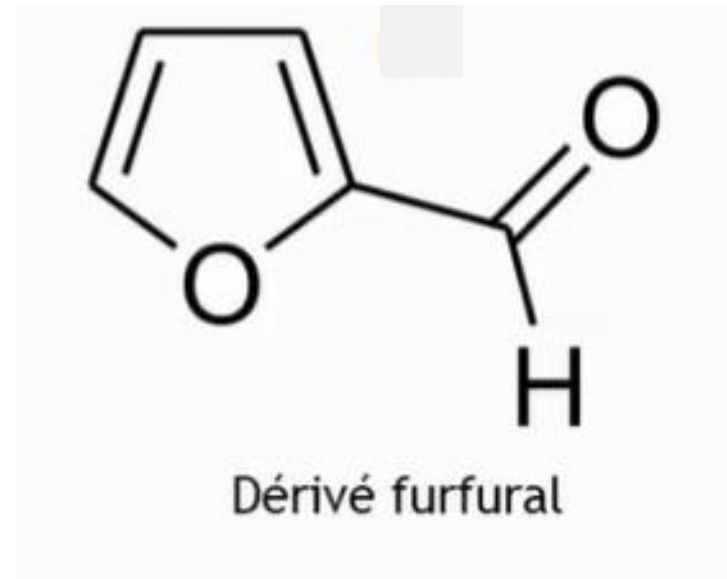
- Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption. C'est la capacité d'absorber ou diminuer l'intensité d'un faisceau d'une lumière monochromatique.

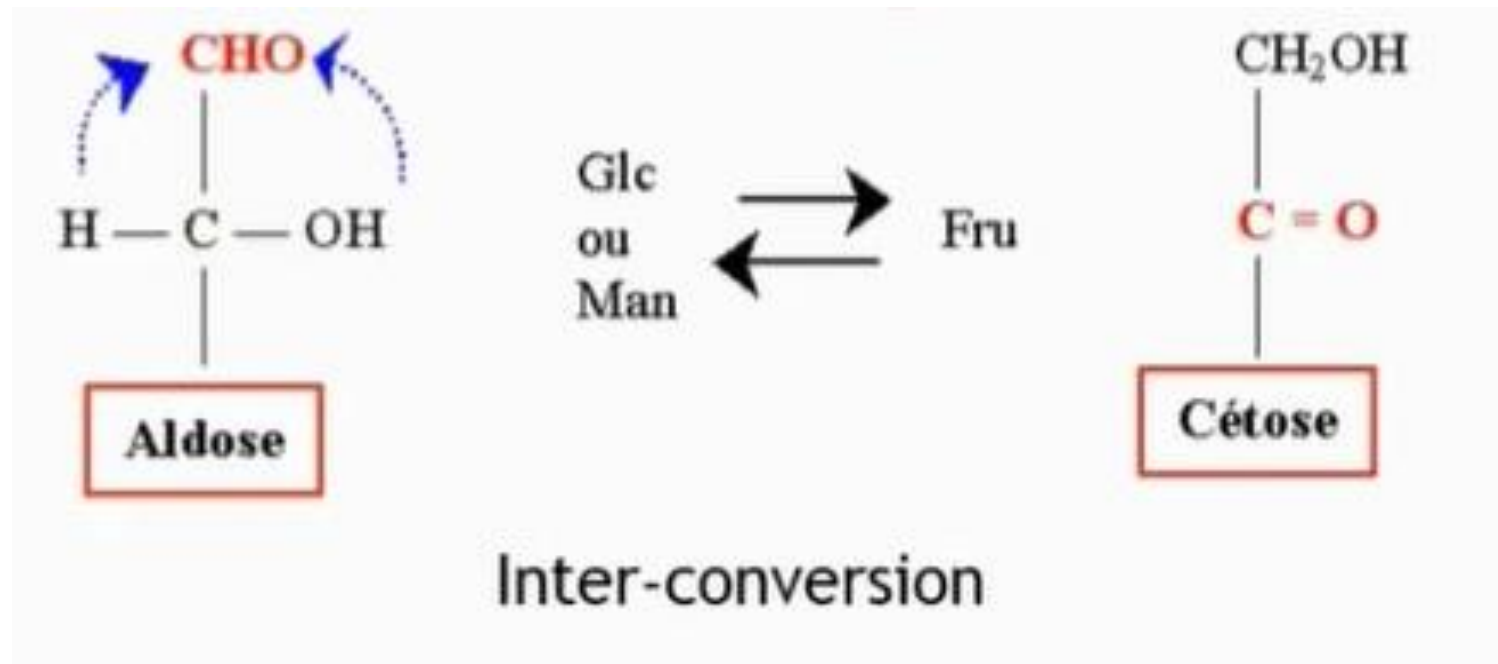


La stabilité des oses :

- **En milieu acide:** Les oses sont stables en milieu acide dilué. En milieu acide concentré et à chaud, les oses sont déshydratés en furfural. Les furfurals peuvent réagir pour donner des produits dont la coloration est caractéristique de l'ose initial.



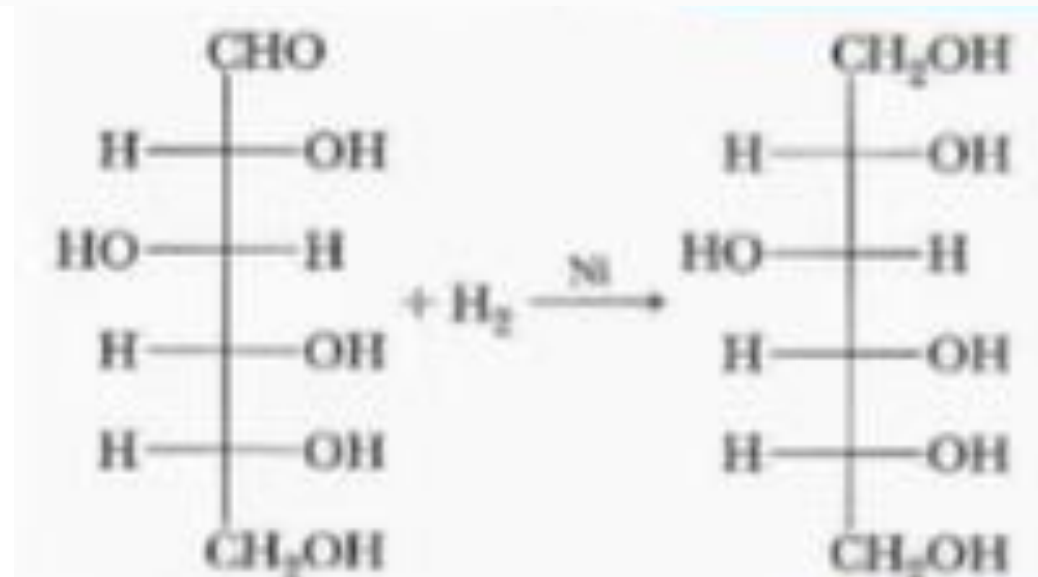
- **En milieu alcalin** : Les solutions alcalines diluées, à température ambiante, produisent des isomérisations au niveau du carbone anomérique et du carbone voisin, sans modifier le reste de la chaîne. On aura soit une inter-conversion d'un aldose en un cétose correspondant (ou l'inverse), soit une épimérisation. En milieu alcalin concentré et à chaud, la dégradation des oses est totale.



- Propriétés dues à la fonction carbonyle

Propriétés dues à la fonction carbonyle :

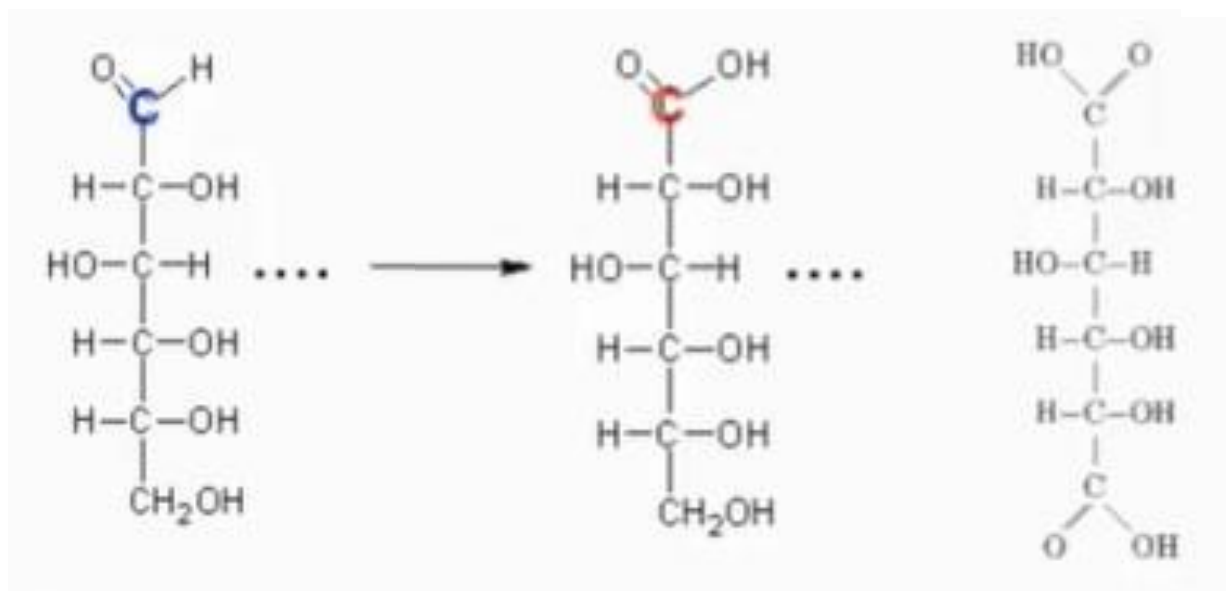
- Réduction: par voie chimique (irréversible) ou enzymatique (réversible)



- Oxydation :

- Douce : conduit à la transformation de l'aldéhyde à la fonction carboxylique qui donne un acide ALDONIQUE. **Ex: le glucose donne l'acide gluconique.**

- Poussée (HNO_3) : La fonction alcool primaire et la fonction aldéhyde sont oxydées en fonction acide.



- Propriétés dues à la présence de la fonction alcoolique

- Estérification avec l'acide phosphorique (H_3PO_4):

Peut donner des esters mono-phosphoriques, des esters di-phosphoriques ou des esters poly-phosphoriques.

- Oxydation de la seule fonction alcool primaire :

